

## TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 최적 안정화 조건

엄상용 · 이창호 · 박관호 · 유승곤<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
(2006년 11월 10일 접수, 2007년 3월 19일 채택)

### The Optimum Stabilization Conditions of TiO<sub>2</sub>-containing Pitch Fiber

Sang Yong Eom, Chang Ho Lee, Kwan Ho Park and Seung Kon Ryu<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 10 November 2006; accepted 19 March 2007)

#### 요 약

TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 최적 안정화 조건을 도출하기 위하여 TiO<sub>2</sub>의 함유량을 달리하여 피치섬유를 제조한 후, 여러 가지 안정화 조건에 대한 섬유의 특성 변화와 금속입자의 거동을 관찰하였다. 공기에 의한 피치섬유의 안정화시 안정화온도가 높고, TiO<sub>2</sub> 함유량이 적을수록 산화에 의한 무게증가가 컸다. 안정화된 섬유를 탄화하면 수율은 71~82 wt.% 수준인데, TiO<sub>2</sub>가 활성촉매 역할을 하여 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 많을수록 탄화수율은 낮았다. 안정화 과정에서 열가소성의 피치섬유는 산소의 도입으로 카르보닐기(C=O)와 카르복실기(-COOH) 등이 형성되며 동시에 이들이 가교결합을 이루고 수소를 탈리시켜 열경화성 섬유로 전환되었다. 활성탄소섬유의 기공크기는 TiO<sub>2</sub> 함유량이 증가함에 따라 점점 커졌으며, 주사전자현미경과 투과전자현미경을 통하여 섬유의 표면과 내부에 분포된 TiO<sub>2</sub> 입자와 분포를 관찰한 결과 안정화, 탄화 및 활성화공정 중 일부 TiO<sub>2</sub>가 서로 뭉침을 알 수 있었다. 최종적으로 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub> 함유 석유계 피치섬유는 280 °C에서 3 hr를 최적 안정화 조건으로 제시할 수 있었다.

**Abstract** – TiO<sub>2</sub>-containing pitch fibers were prepared and various stabilization variables were investigated by characterizations of the fibers and behaviors of TiO<sub>2</sub> particles in the optimum stabilization conditions. When pitch fiber was stabilized by air at the optimum condition, the fiber weight increased as an increase of the stabilization temperature and a decrease of TiO<sub>2</sub> concentration. The carbonization yield was 71~82 wt.%, showing a decrease of the yield with the TiO<sub>2</sub> increase caused by the catalytic activity of TiO<sub>2</sub> to combustion. During the stabilization, newly developed carbonyl and carboxyl groups were introduced on the fiber surface and cross-linking reactions were progressed resulting the thermo-setting property, which was verified by the replacement of hydrogen with oxygen. Pore size of the activated carbon fiber was increased by an increase in TiO<sub>2</sub> concentration. In the considerations of the aggregation behaviors of the TiO<sub>2</sub> particles, the optimum stabilization conditions of 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub> containing petroleum-based pitch fiber were suggested as 280 °C, 3 hr.

Key words: Pitch Fiber, Stabilization, Carbonization, TiO<sub>2</sub>-containing CF, Catalytic Activator

#### 1. 서 론

광촉매 물질인 TiO<sub>2</sub>는 빛을 쬐이면 자외선을 흡수하여 전자와 정공을 발생하며, 이 전자와 정공은 물과 용존산소 등과의 반응에 의해 강한 OH radical과 활성산소를 생성 시킨다. 상온에서 OH radical은 강한 산화작용에 의해 유해 유기물을 분해할 수 있으므로 수중에 녹아있는 각종 중금속 물질이나 공기중의 악취를 분해시킬 수 있다. 또한 TiO<sub>2</sub>는 태양광을 이용할 경우, 반영구적이며 공해없이 낮은 비용으로 폐수처리를 할 수 있으므로 환경 측면에

서 큰 관심을 받고있다. 최근 TiO<sub>2</sub> 함유 다공성 물질을 이용한 유기염소화합물의 광분해와 이러한 다공성 물질에 TiO<sub>2</sub>를 침착시키는 연구가 활발히 진행 중이며, TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄을 제조하기 위하여 초임계 이산화탄소(supercritical carbon dioxide)와 유기금속 화학증착법(metal organic chemical vapor deposition)이 사용되기도 하였다[1-3]. 그러나 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF) 제조에 대한 연구는 아직 매우 적으며, Ryu 등[4]이 석유계 프리커서 피치의 용융방사시 피치와 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유를 제조하는데 성공하였으나 각 제조 단계별 구체적인 연구가 필요하다.

한편, 피치계 활성탄소섬유의 제조 공정은 개질, 방사, 안정화,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: skryu@cnu.ac.kr

탄화 및 활성화의 다섯 단계로 나눌 수 있다. 개질 후 방사된 피치 섬유는 열가소성이므로 탄화과정 동안 섬유의 형태를 유지하기 위하여 약 300 °C에서 안정화(불용화, 산화)공정을 거치면서 가교결합을 이룬다. 이러한 안정화공정은 최종적으로 얻어지는 탄소섬유의 성질 및 제조 비용에 가장 큰 영향을 미치는 매우 중요한 공정으로 알려져 있다. 탄화과정에서는 안정화공정을 거쳐 열경화성으로 전환된 안정화섬유로부터 각종 관능기와 비탄소 성분을 해리시키면서 인접 탄소끼리 축합 및 중합반응을 유발시켜 탄소만으로 연결된 섬유를 얻게된다[5].

안정화공정에 대한 앞선 연구에서 Fitzer 등[6]과 Mochida 등[7]은 안정화시 변수가 되는 승온속도, 산화온도 및 유지시간을 적절히 변화시키고 이에 따른 탄소섬유의 구조 변화를 관찰하였으며, Jung 등[8]은 메조페이스 피치섬유의 안정화는 섬유속으로 산소가 침투되고 탄소 및 수소가 탈리되면서 불규칙한 모자이크 조직이 섬유표층으로부터 중심부 쪽으로 발달하는 skin-core 구조를 가지며 진행된다고 보고하였다. 한편, 안정화과정시 점성흐름(viscous flow)을 방지하기 위하여 Park 등[9]은 방사온도 미만의 뜨거운 공기를 섬유에 침투시키고자 하였으나 피치섬유의 화학적 구조가 관찰 방향족 탄화수소로 되어있어서 이 온도에서의 안정화반응은 매우 느리게 이루어진다고 보고하였다. 이와 같은 낮은 반응성은 안정화 단계에 있어서 높은 온도와 장시간을 요구하므로 낮은 온도에서 단시간 내에 효과적으로 안정화할 수 있는 산화제 사용의 필요성이 대두되었다. 그리하여 Donnet 등[5]은 산화제로 공기 이외에 산소, 오존, 이산화질소, 과산화물 및 염소 등을 사용하였으나 안정화공정을 크게 개선시키지는 못하였다. 그러나 Lee 등[10]은 질산증기에 의한 석유계 등방성 피치섬유의 안정화를 수행하고 공기에 의한 산화와 비교하였을 때 산화시간을 1/10로 단축하고 200 °C 정도로 산화온도를 낮추었음에도 탄화수율은 5~9 wt.% 증가하였음을 보고한 바 있다.

탄화과정에서는 안정화과정에서 도입된 각종 관능기들이 결합해 리에너지 크기에 따라 각기 다른 온도에서 해리되는데, 이때 발생하는 주 반응은 탈산소화 반응과 탈수소화 반응이다. 탈산소화 반응은 600 °C 이하에서 이루어지며 CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 발생하고, 이 온도 이상에서 일어나는 탈수소화 반응에서는 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 등이 발생하는 것으로 알려졌다[11]. 한편, Lee 등[12]은 질산증기로 산화된 석유계 등방성 피치섬유의 탄화특성을 알아보고 공기로 산화한 경우와 비교 검토한 결과 산화시 도입된 관능기의 종류와 이들의 결합해리에너지가 다르므로 탄화가 진행되는 단계는 다르나, 기계적 성질에는 큰 차이가 없는 것으로 보고하였다.

그러나 지금까지의 연구들이 모두 등방성 피치섬유의 안정화 및 탄화공정에 대한 것으로, 특정목적에 의해 금속을 함유시킨 탄소 섬유를 제조[13-15]함에 있어서 이들 금속을 함유한 피치섬유의 안정화 및 탄화공정에 대한 별도의 연구는 거의 없는 실정이다. 금속은 높은 온도에서 촉매작용을 하면서 탄소를 분해시킬 수 있으며,

특히 앞서 설명한 바와 같이 광촉매 분해를 목적으로 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유를 제조시 최적 안정화 조건에 대한 보다 세밀한 연구가 요망된다.

따라서, 본 연구는 원료 피치를 개질하여 프리커서 피치를 만들고 여기에 TiO<sub>2</sub> 첨가량을 달리하여 TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유를 제조한 후, 여러 조건에서 안정화시키고 이를 탄화 및 활성화하여 제조한 활성탄소섬유의 특성 및 금속입자의 거동을 관찰함으로써 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유 제조시 최적 안정화 조건을 도출하는데 목적이 있다. 또한 최종 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유의 특성을 일반 활성탄소섬유와 비교, 평가해 보고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 함유 석유계 피치섬유는 Kim 등[16]이 제시한 방법에 따라 납사분해잔사유(naphtha cracking bottom oil)를 개질하여 얻은 프리커서 피치에, 금속을 첨가하기 위하여 Ryu 등[4]이 제안한 방법으로 titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>, 99.5%, M.P 200 °C, Degussa)를 0.25 및 0.5 wt.% 혼합한 후 용융방사하여 얻었다. 납사분해잔사유와 개질된 피치의 특성은 Table 1에 요약하였다. 연화점(softening point)은 Mettler FP 800(USA)에 의해 측정하였으며, JIS K2425에 의해 benzene insoluble(BI)과 ASTM D2318-81에 의해 quinoline insoluble(QI)을 각각 측정하였다.

### 2-2. 실험방법

피치섬유의 안정화는 10 cm 길이로 절단한 일정량(약 3 g)의 피치섬유를 전기로에 넣고 2 °C/min의 속도로 안정화온도(250 °C, 280 °C, 310 °C)까지 승온한 후 자연대류 공기분위기에서 체류시간(0, 0.5, 1, 2, 3 시간)을 달리하여 산화하였다. 안정화섬유의 탄화는 질소분위기에서 10 °C/min로 1,000 °C까지 승온한 후 이 온도에서 30분간 유지시켜 수행하였으며, 900 °C에서 60분간 수증기 활성화를 통해 최종 활성탄소섬유를 제조하였다.

안정화, 탄화 및 활성화과정 전후의 무게변화를 측정하여 수율을 계산하였으며, TG 분석(TGA 2050, TA instruments)을 실시하였다. 피치섬유 및 안정화섬유 각각에 대하여 구성원소 변화를 알아보기 위해 원소분석(EA 1110, CE instrument, Italia)을 실시하였고, FT-IR 분석(Travel IR, SensIR technologies)을 통해 안정화시 도입된 관능기를 관찰하였다. 주사전자현미경(SM-500, TOPCON)으로 섬유의 표면과 형태를 관찰하였으며, 섬유내 금속화합물의 분포 및 티타늄화합물의 결정구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(JEM-2010, JEOL)과 XRD 분석(D/MAX-2200, Japan)을 실시하였다. 최종 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유의 기공특성은 ASAP 2010 (Micromeritics, USA)을 이용하여 77 K에서 질소 흡착-탈착 등온곡선으로부터 측정하였다.

Table 1. Properties of naphtha cracking bottom (NCB) oil and reformed isotropic pitch

Softening point (°C)	Elemental analysis (wt.%)				Molar ratio (C/H)	Solubility (wt.%) <sup>a</sup>		Density (g/cm <sup>3</sup> )	Aromaticity (Fa)
	C	H	N	Diff.		BI	QI		
NCB	-	90.12	6.84	0.09	2.95	1.10	-	1.068	0.82
Pitch	247.2	92.84	5.07	0.18	1.91	1.53	32.5	1.051	0.88

<sup>a</sup>BI, benzene insoluble; QI, quinoline insoluble

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. TiO<sub>2</sub> 함유 프리커서 피치의 방사

Table 2에 용융방사된 TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 물성을 제시하였다. 표에서 보는 바와 같이 일반 프리커서 피치의 최적 방사온도는 앞선 연구[17, 18]의 결과와 마찬가지로 프리커서 피치의 연화점보다 약 40 °C 정도 높은 온도이며, 금속함유시에는 이보다 5~10 °C 더 높은 온도가 최적이었다. 또한 일반 프리커서 피치의 용융방사와는 달리 방사시 금속화합물을 첨가하면, 금속화합물이 이물질로 작용하여 섬유 굵기, 최적 방사온도, 속도 및 수율 등에 영향을 미치는데 본 실험에서도 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가할수록 섬유 굵기와 최적 방사온도가 증가하며 최적 방사속도는 낮아짐을 알 수 있다. 본 연구에서 최적 방사온도 및 속도는 방사시 끊어짐 없이 1,000 m 이상 권취 가능할 때의 온도 및 권취속도로 정의하였다.

권취속도에 따른 피치섬유의 굵기와 무게감소율(weight loss ratio)을 Fig. 1에 나타내었다. 일반 피치섬유의 굵기는 속도에 반비례하며, 무게감소는 비례한다. 즉 속도가 빨라지면 섬유의 수율은 낮아지며 특히 800 m/min 이상에서는 질사현상이 심하여 수율이 40 wt.% 이하였다. TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 경우, 일반 피치섬유의 경우와 비교하여 섬유의 굵기에는 별 차이가 없으나 무게감소는 더 커짐을 알 수 있다. 이는 용융방사에 의한 금속함유 탄소 섬유를 제조하는 다른 연구[19, 20]에서도 나타나는 현상으로 금속화합물이 이물질로 작용하여 질사현상이 증가하기 때문이다.

#### 3-2. 안정화과정중 피치섬유의 무게변화

안정화과정중 피치섬유의 무게증가는 산소의 도입으로 인한 작용기의 증가 및 가교결합 형성을 간접적으로 알려준다. Fig. 2는 안정화 시간에 따른 무게변화를 안정화온도와 TiO<sub>2</sub> 함유량별로 구분

Table 2. Characteristics of TiO<sub>2</sub>-containing pitch fibers

TiO <sub>2</sub> content (wt.%)	Elementary analysis (wt.%)			Atomic ratio (C/H)	Average diameter (μm)	Spinning temp. (°C)	Spinning speed (m/min)
	C	H	O				
0.00	92.84	5.07	0.56	1.53	29	283 ~ 286	950~1,000
0.25	92.66	4.83	0.78	1.60	41	288 ~ 292	675~725
0.50	92.58	4.77	0.88	1.62	48	294 ~ 298	600~650

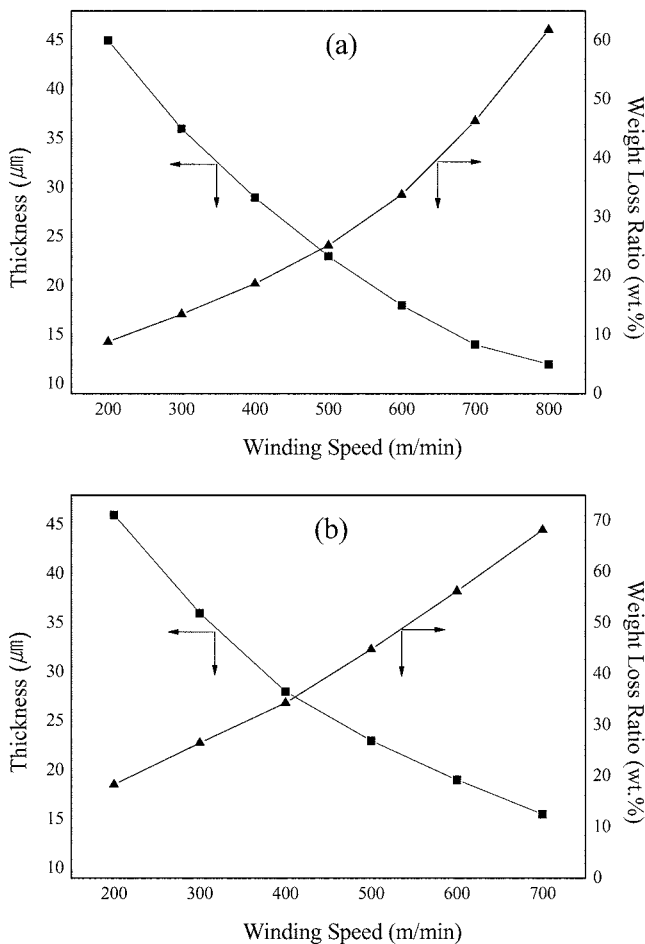


Fig. 1. The thickness and weight loss ratio of circular shaped pitch fiber with respect to winding speed: (a) pure pitch, (b) 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing pitch.

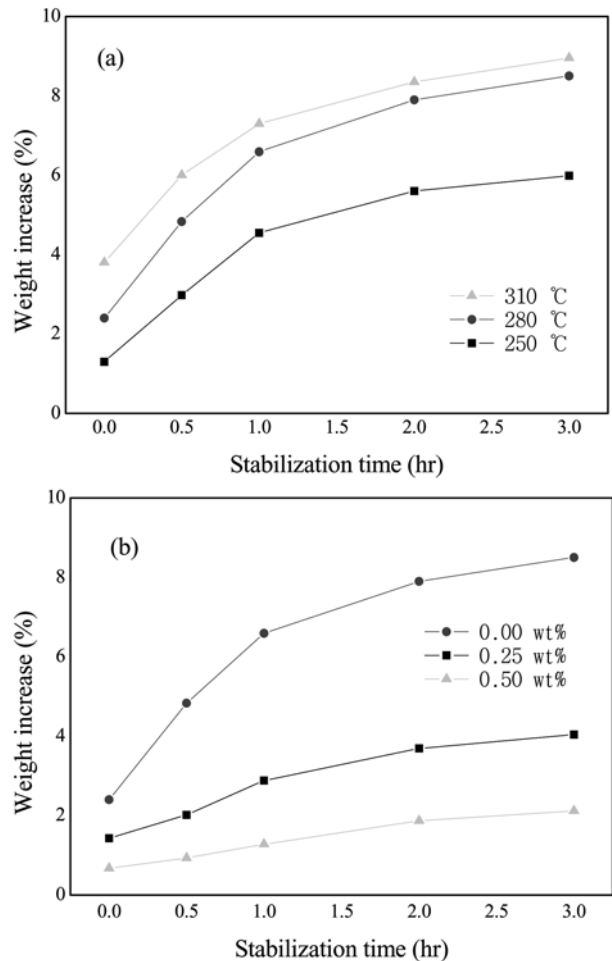


Fig. 2. Weight increase of pitch fibers as a function of stabilization time at different (a) temperature without TiO<sub>2</sub> and (b) TiO<sub>2</sub> content, 280 °C.

하여 나타낸 것이다. 그림에서 안정화온도가 높을수록 무게증가는 더 빨리, 많이 이루어짐을 알 수 있으며 시간이 경과함에 따라 초기에는 급격하게 증가하고 점점 증가폭이 둔화되었다. 이는 공기 중의 산소가 피치섬유에 새로운 관능기를 형성함에 있어 초기에는 표면에서, 그리고는 천천히 내부로 확산되면서 반응하기 때문이다. Jung 등[8]은 안정화시간이 충분하지 못하면 섬유 내부는 불용화가 일어나지 않아서 이를 탄화하면 내부가 녹아나와 속이 빈 중공탄소섬유가 얻어진다고 보고하여 이를 뒷받침하고 있다. 안정화 후 산화섬유에 발달된 것으로 예상되는 관능기는 뒤에서 고찰하도록 하겠다.

TiO<sub>2</sub> 함유량별 안정화섬유의 무게도 안정화시간이 경과함에 따라 증가하였는데, 함유량이 많을수록 무게증가폭은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 이전에 보고된[8] 바와 같이 산소가 피치섬유 속으로 확산되는 동안 탄소 및 수소가 탈리되면서 랜덤한 모자이크 조직이 섬유표층으로부터 중심부 쪽으로 발달하는 skin-core 구조를 가지며 진행되는데 이를 TiO<sub>2</sub>가 방해하기 때문으로 판단된다. 즉, 안정화시 TiO<sub>2</sub>가 섬유속에서 불규칙적으로 이동, 뭉치면서 산소의 도입, 결합을 방해하기 때문이다. 결과적으로 TiO<sub>2</sub> 함유량이 많을수록 산소의 섬유내 확산이 제한을 받고 있다.

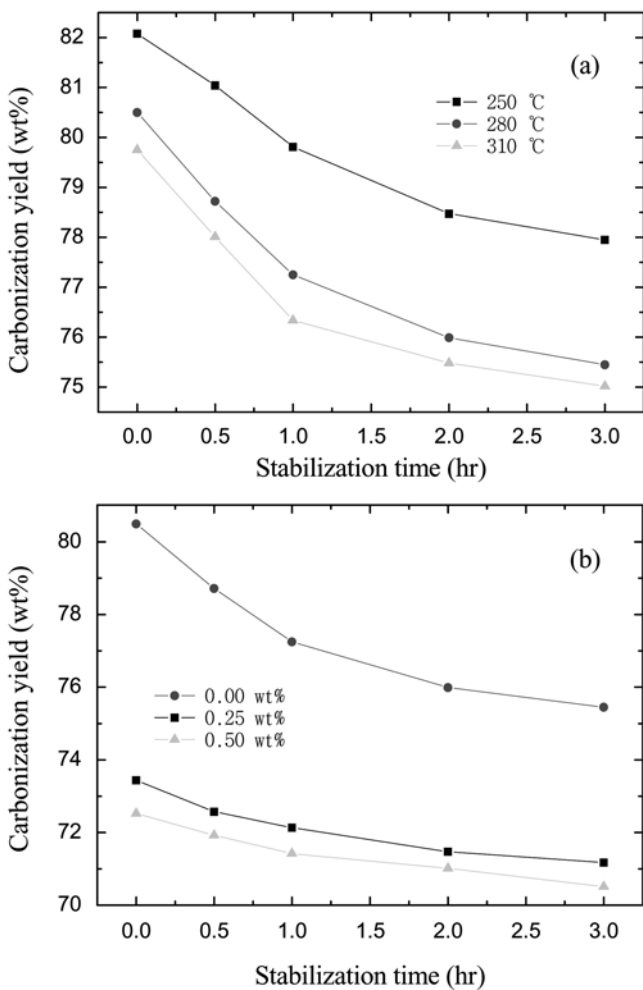


Fig. 3. Carbonization yields of stabilized fibers as a function of stabilization time at different (a) temperature without TiO<sub>2</sub> and (b) TiO<sub>2</sub> content, 280 °C.

Fig. 3은 안정화공정을 거친 산화섬유를 탄화시키고 무게변화를 측정하여 탄화공정 수율을 도기한 것이다. 탄화수율은 안정화공정의 무게증가와와는 반대로 안정화시간이 경과함에 따라 감소하며, 안정화온도가 높을수록 더 낮았다. 즉, 안정화시 도입된 관능기에 의한 무게증가가 클수록 탄화수율이 더 낮아짐을 알 수 있는데 이는 도입된 관능기가 탄화공정을 거치며 탈산산화 반응으로 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등으로 방출되기 때문이다. 그러나 탄화수율의 경우, Lee 등[12]의 실험값이 77~82 wt.%인 것과 비교할 때 본 연구에서는 71~82 wt.%로 더 큰 수율 감소를 보이고 있다. 이는 안정화온도와 시간에도 차이가 있지만 TiO<sub>2</sub>가 촉매역할을 하고 있기 때문으로 믿어진다.

TiO<sub>2</sub> 함유량별 탄화수율도 안정화시간이 경과함에 따라 감소하였다. 그러나 앞선 결과와는 다르게 무게증가가 낮은 경우, 즉 TiO<sub>2</sub>의 농도가 높은 경우 도입된 관능기가 적기 때문에 탄화수율이 높을 것이라는 예상과는 달리 결과는 더 낮게 나타났다. 이는 도입된 관능기의 탈산산화 반응과는 별개로, 섬유 내부에 있는 TiO<sub>2</sub>가 앞선 연구결과[18, 21]의 다른 금속들과 마찬가지로 연소 활성촉매 역할을 하며 잔류 산소작용기와 탄소의 반응을 촉진시켜 무게감소를 야기하기 때문으로 판단된다. 따라서, TiO<sub>2</sub> 함유량이 많을수록 탄화수율이 더 감소함을 이를 뒷받침하고 있으며, 안정화시간이 길수록 탄화수율이 감소한 결과도 도입된 산소량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>의 촉매활동에 따른 수율감소 때문으로 판단된다.

TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유와 안정화섬유의 열안정성 및 TiO<sub>2</sub>의 촉매활동을 조사하기 위하여 이들을 TG 분석하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 두 섬유 모두 300 °C부터 중량변화가 시작되며, 그 이후 열분해 양상이 달라짐은 안정화섬유의 경우 산소 도입에 의한 작용기 및 가교결합 형성으로 열안정성이 증가했기 때문이다. 그러나 안정화섬유도 이미 알려진 바와 같이 온도가 증가함에 따라 산소작용기가 분해되면서 탄소-탄소 사이에 중합 및 축합반응이 발생하고 있음을 알 수 있다.

3-3. 안정화에 따른 화학적 조성변화

피치섬유의 안정화시간에 따른 산소 및 수소함량의 변화를 각각 안정화온도와 TiO<sub>2</sub> 함유량의 함수로 Fig. 5에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 피치섬유의 경우 Table 2에 제시한 바와 같이 산소는

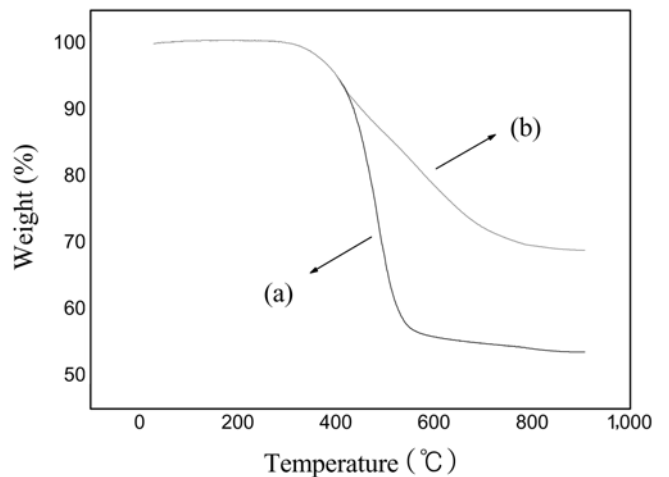


Fig. 4. TGA curves of 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing (a) pitch fiber and (b) stabilized fiber.

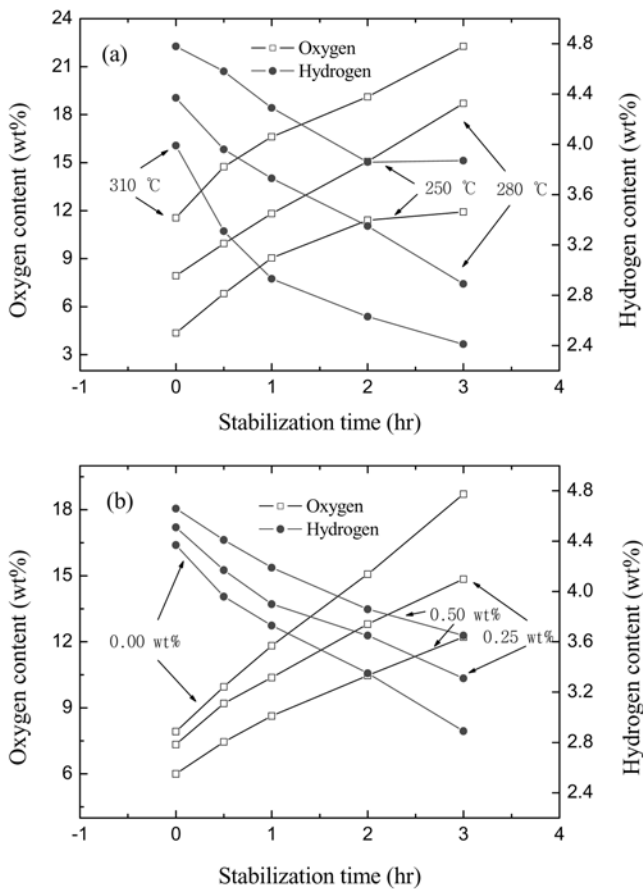


Fig. 5. Oxygen and hydrogen contents as a function of stabilization time at different (a) temperature without TiO<sub>2</sub> and (b) TiO<sub>2</sub> content, 280 °C.

0.6 wt%, 수소는 5.1 wt.%였으며, 안정화공정 후 그림에서 보는 바와 같이 안정화 조건에 따라 차이는 있으나 산소는 최대 22.3 wt.% 까지 증가한 반면, 수소는 2.4 wt.%까지 감소하였다. 이는 안정화 단계에서 산소의 도입과 수소의 탈리현상이 동시에 발생되고, 산소작용기가 많이 증가했음을 의미한다. 산소의 증가량은 앞서 기술한 안정화시 무게증가와 유사한 경향을 보인다. 즉, 안정화온도가 높을수록 도입되는 산소의 양이 많았으며, TiO<sub>2</sub>는 함유량이 적을수록 도입되는 산소의 양이 많았다. 마찬가지로, 탈리되는 수소의 양도 안정화온도가 높고 TiO<sub>2</sub> 함유량이 적을수록 수소의 감소량이 많았다. Lee 등[10]의 연구결과에서는 산소의 증가와 더불어 질소의 증가도 관찰되나, 이는 산화제로 공기대신 질산염기를 이용했기 때문이다. 이로써 안정화시 무게증가는 산화제의 도입이 원인을 알 수 있다.

산화제인 공기중의 산소가 어떠한 형태의 관능기로 도입되었는지를 알아보기 위해 Fig. 6에 피치섬유와 안정화섬유의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 피치섬유의 경우 3,030 cm<sup>-1</sup>에서 방향족 C-H 신축진동과 2,920 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H 신축진동에 의한 흡수띠가 뚜렷이 관찰되는 반면, 안정화섬유는 1,700 cm<sup>-1</sup>, 1,600 cm<sup>-1</sup>, 1,260 cm<sup>-1</sup>에서 각각 C=O, C=C, C-O 신축진동에 의한 흡수띠가 관찰되었다. 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>를 함유한 피치섬유의 안정화에서도 동일한 영역에서 같은 흡수띠가 관찰되었다. 이러한 결과로부터 안정화공정을 거치는 동안 피치섬유는 카르보닐기(C=O), 카르복실기(-COOH) 등

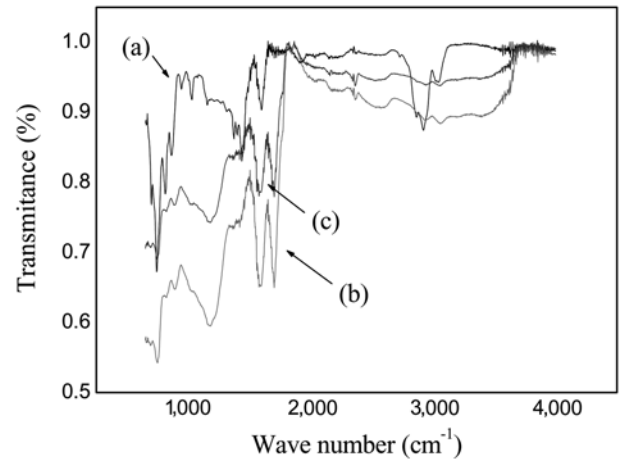


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) pitch fiber, (b) stabilized fiber, and (c) 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing stabilized fiber.

산소작용기에 의한 가교결합과 탈수소화 반응이 일어나 열경화성 안정화섬유가 되고, TiO<sub>2</sub>는 이러한 반응을 촉진시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

#### 3-4. TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유의 특성

Fig. 7은 주사전자현미경으로 활성탄소섬유의 표면을 관찰한 결과이다. TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 섬유의 표면은 아주 깨끗한 반면 TiO<sub>2</sub>를 함유한 섬유의 표면에는 많은 이물질이 관찰되었다. 이 이물질은 Ryu 등[4]의 결과와 마찬가지로, 표면에 노출된 TiO<sub>2</sub>로 믿어진다. 그러나 피치에 혼합한 최초 particle size(21 nm)에 비해 매우 커졌음을 알 수 있는데, 이는 안정화 및 탄화공정중 일부의 TiO<sub>2</sub>가 서로 합체되었기 때문으로 판단된다. 이 물질이 TiO<sub>2</sub> 인지를 확인하기 위하여 SEM-EDS(electron dispersive spectra) 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 7(d)에 나타낸 바, 섬유내 티타늄의 존재가 분명한 피크를 확인할 수 있었다. 그림에서 Au 피크가 동시에 관찰된 것은 분석시 정확한 사진을 찍기 위하여 금코팅을 하였기 때문이다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 활성화 전후 섬유의 외관 모양에는 큰 변화가 없었으며 활성화시 무게감소(burn-off)가 최대 60 wt.% 이상인데 비해 섬유의 외관 및 굵기변화가 없는 것으로 보아 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유 전체에 많은 기공이 생성되었음을 예측할 수 있다. Fig. 8에 활성탄소섬유의 질소 흡착등온선을 나타내었다. 흡착등온곡선은 전형적인 Type-I을 보이므로 이때 발달된 기공들이 20 Å 미만의 미세공임을 알 수 있다. 흡착등온곡선으로부터 구한 기공특성값을 Table 3에 정리하였다. 표에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가하면 평균기공크기가 증가하고, 비표면적은 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 활성화시 TiO<sub>2</sub>의 촉매활동으로 TiO<sub>2</sub> 주변 탄소의 활성화가 촉진되면서 일부 미세공들이 확대되고 합체하여 중기공이 발달하였기 때문이다. Hisashi 등[20]도 TiO<sub>2</sub>가 0.3 wt.% 첨가되었을 경우의 평균기공크기는 23.3 Å 이었고, Shigeyuki 등[1]은 TiO<sub>2</sub>가 2.5 wt.% 첨가되면 평균기공크기가 47.3 Å임을 보고하였으므로 TiO<sub>2</sub>의 함유량을 증가시키면 활성탄소섬유의 평균기공크기도 훨씬 증가시킬 수 있다고 판단된다. 단, 유의할 점은 본 연구의 경우 TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유를 산화, 탄화, 활성화 하면서 수율 변화가 생기고, Hisashi나 Shigeyuki 등의 첨가

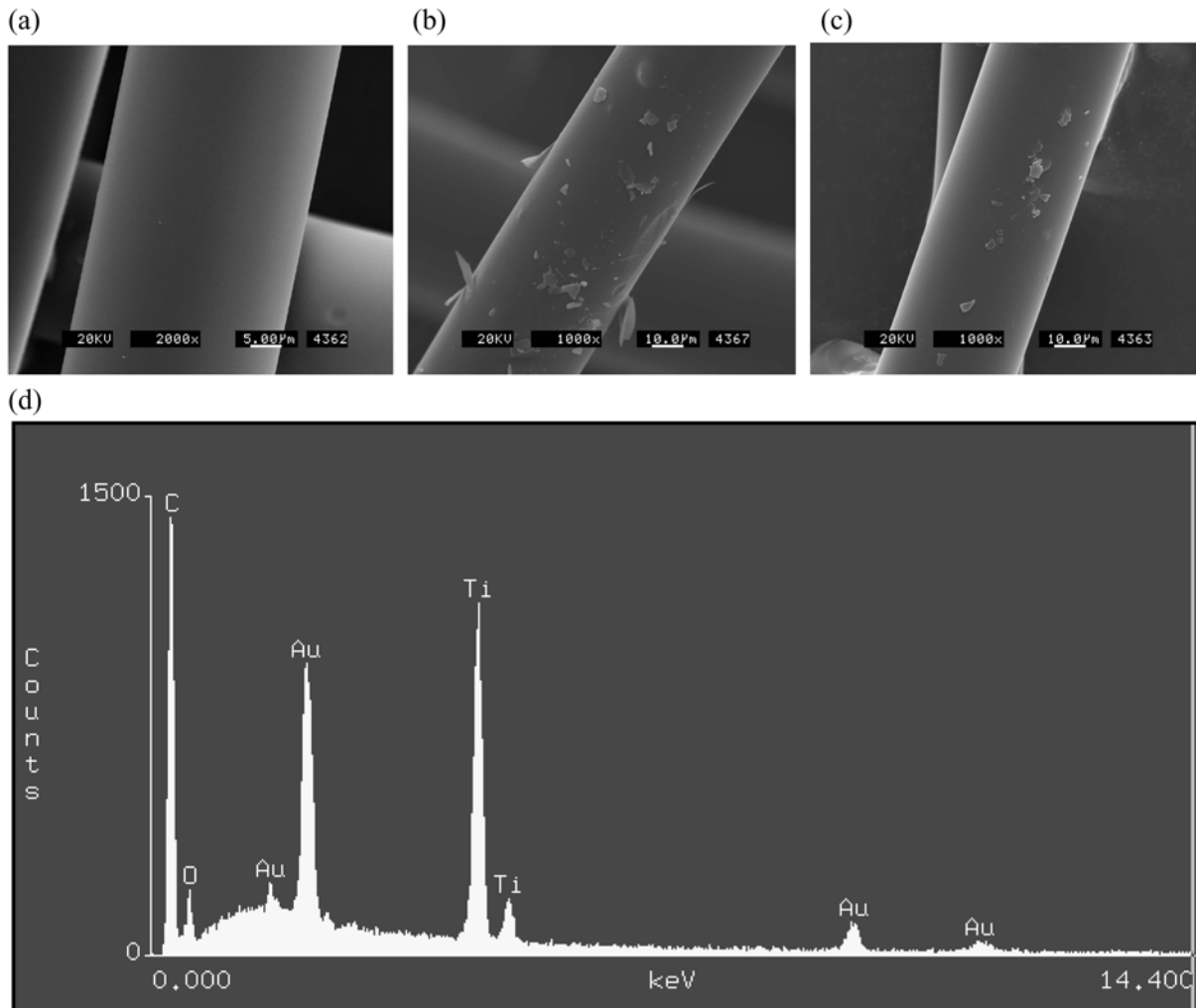


Fig. 7. SEM photos of (a) non-containing CF, (b) 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing CF, (c) 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing ACF and (d) EDS of 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing ACF.

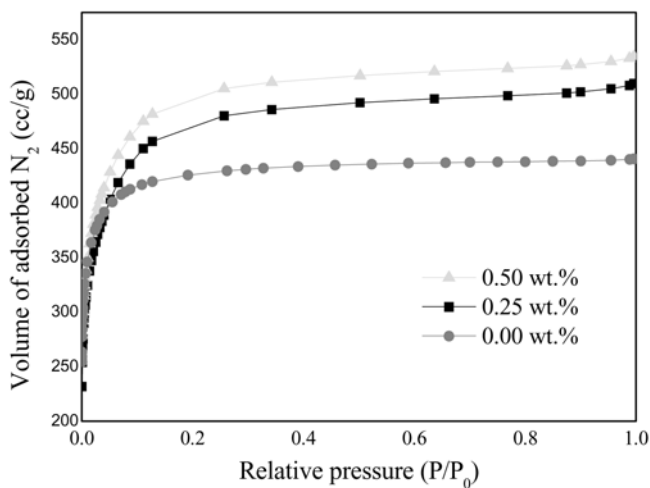


Fig. 8. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> on several content TiO<sub>2</sub>-containing ACFs.

방법과는 다르므로 직접적인 비교는 할 수 없다.

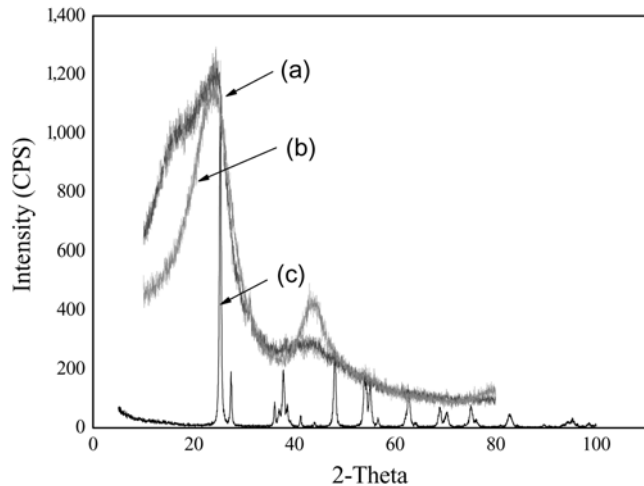
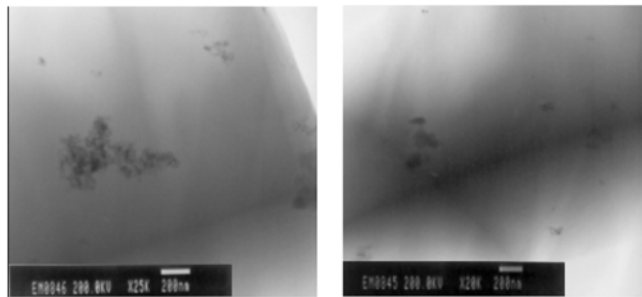
Fig. 9는 XRD 분석을 통하여 섬유내 금속의 존재를 다시 확인한 결과이다. XRD 분석에서 알 수 있는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>를 함유한

안정화섬유, 탄소섬유 및 활성탄소섬유에서는 모두 TiO<sub>2</sub>(anatase)와 같이 2θ=25° 부근에서 TiO<sub>2</sub>의 존재를 의미하는 피크를 보이고 있다. 다만, 회절결과가 전체적으로 퍼져있는 것은 무정형의 탄소 때문이며 이러한 현상은 Lu 등[22]의 니켈, 코발트 함유 탄소나노튜브의 XRD 분석 결과와 매우 유사하다. Ryu 등[4]의 연구에서도 TiO<sub>2</sub> 함유 탄소섬유를 활성화하여 분석한 결과 활성화 동안 TiO<sub>2</sub>가 변화되지 않았음을 보고하였다.

Fig. 10은 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유의 투과전자현미경(TEM) 관찰 사진으로서 섬유내에 TiO<sub>2</sub> 입자가 관찰되나 크기가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 안정화과정중 일부 TiO<sub>2</sub> 입자가 함체되었기 때문으로 판단된다. TiO<sub>2</sub> 함유 탄소섬유를 만드는 최종목적은 유기물질의 광촉매 분해를 위한 활성탄소섬유의 제조에 있다. 따라서 넓은 흡착제 표면에 TiO<sub>2</sub>가 고르게 분포하도록 조절하는 연구가 필요하다. 앞선 연구에서 Jung 등[23]은 화학증착법으로 다공성물질에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하였고, Shigeyuki 등[1]은 TiO<sub>2</sub> 함유 유기금속/석탄 복합체로부터 중기공을 많이 포함한 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소를 합성하였지만 이러한 연구는 아직 시작단계이므로 향후 이에 대한 활발한 연구가 필요하다.

Table 3. Pore characteristics of ACFs activated at 900 °C for 1 h

TiO <sub>2</sub> content (wt.%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cc/g)	V <sub>micro</sub> (cc/g)	V <sub>meso</sub> (cc/g)	D <sub>p</sub> (Å)	Burn-off (wt.%)
0.00	1,195	0.4255	0.4027	0.023	14.24	37.6
0.25	1,703	0.7375	0.6683	0.0692	17.32	58.4
0.50	1,742	0.7885	0.7022	0.0863	18.11	63.5

Fig. 9. XRD curves of 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing (a) pitch fiber, (b) ACF and (c) TiO<sub>2</sub> (anatase).Fig. 10. TEM photos of 0.5 wt.% TiO<sub>2</sub>-containing ACF.

#### 4. 결 론

TiO<sub>2</sub> 함유량이 다른 피치섬유를 안정화, 탄화 및 활성화 과정을 거쳐 TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유를 제조하였으며, 아래와 같은 특성을 관찰할 수 있었다.

(1) TiO<sub>2</sub> 함유 피치의 최적 방사온도는 일반 등방성 프리커서 피치의 경우보다 약 5~10 °C 높았으며, 최적 방사속도도 약 300~400 m/min 낮아 전체적으로 방사성이 떨어짐을 알 수 있다.

(2) 안정화온도가 높고 TiO<sub>2</sub> 함유량이 적을수록 산화에 의한 무게증가가 크며, TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 경우 TiO<sub>2</sub>가 활성화촉매 역할을 하므로 안정화 정도와는 별개로 함유량이 많을수록 탄화수율 및 활성화수율이 낮다.

(3) TiO<sub>2</sub> 함유 활성탄소섬유에는 20 Å 이하의 미세공이 발달하며 함유량이 증가함에 따라 활성탄소섬유의 평균기공크기가 증가하며, 섬유 표면 및 내부에서 TiO<sub>2</sub>를 관찰할 수 있었고 일부 TiO<sub>2</sub>의 뭉침현상이 관찰되었다.

따라서 이상의 특성을 참고하여 TiO<sub>2</sub> 함유 피치섬유의 경우 함유량이 많을수록 방사성의 어려움과 기계적 물성의 저하 등이 예상되므로 최종 TiO<sub>2</sub> 함유 탄소섬유의 용도에 맞도록 안정화 조건을 조정할 필요가 있다. 본 실험의 결과로, TiO<sub>2</sub> 함유량이 0.5 wt.% 미만일 경우 280 °C, 3 hr을 최적 안정화 조건으로 제시한다.

#### 감 사

본 논문은 한국산업기술재단 지역현직인력사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Shigeyuki, K., Hisashi, T., Hajime, Y., Yoshio, Y., Noriko, Y. and Minoru, S., "Synthesis of Activated Carbon from Organometallics/coal Composites," The 23th Conference on Carbon Materials, Chiba, Japan, Dec.(1996).
- Narihito, T., Hiroshi, I., Norihiko, S. and Yoshiaki, F., "Preparation of Titanium Dioxide/activated Carbon Composites Using Supercritical Carbon Dioxide," *Carbon*, **43**(11), 2358-2365(2005).
- Zhang, X., Zhou, M. and Lei, L., "TiO<sub>2</sub> photocatalyst Deposition by MOCVD on Activated Carbon," *Carbon*, **44**(2), 325-33(2006).
- Ryu, S. K., Eom, S. Y., Yim, K. S. and Edie, D. D., "Pore Characteristics of TiO<sub>2</sub>-Containing Activated Carbon Fibers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(3), 288-295(2004).
- Donnet, J. B., Wang, T. K., Peng, J. C. M. and Rebouillat, S., "Carbon Fibers," 3rd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1-83(1998).
- Fitzer, E., Frohs, W. and Heine, M., "Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the Resulting Carbon Fibres," *Carbon*, **24**(4), 387-395(1986).
- Matsumoto, T. and Mochida, I., "Oxygen Distribution in Oxidatively Stabilized Mesophase Pitch Fibre," *Carbon*, **31**(1), 143-147(1993).
- Jung, D. H., Lee, Y. S. and Rhee, B. S., "The Stabilization of Mesophase Pitch Based Carbon Fiber," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(1), 89-96(1991).
- Park, Y. D., Mochida, I. and Matsumoto, T., "Extractive Stabilization of Mesophase Pitch Fiber," *Carbon*, **26**(3), 375-380(1988).
- Lee, J. K., In, S. J., Lee, D. W., Rhee, B. S. and Ryu, S. K., "Stabilization of the Isotropic Pitch Fibers Drived from Petroleum with Nitric Acid Vapor," *HWAHAK KONGHAK*, **28**(6), 669-675(1990).
- Suzuki, T. and Hamaguchi, M., Proceedings, the 19th Biennial Conf. on Carbon, Penn. State University, USA, 166(1989).
- Lee, J. K., In, S. J., Rhee, B. S. and Ryu, S. K., "Carbonization of Isotropic Pitch Fiber Oxidized with Nitric Acid Vapor or Hot Air," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(4), 433-439(1991).

13. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D., "Physical Properties of Silver-containing Pitch-based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **37**(10), 1619-1625(1999).
14. Eom, S. Y., Cho, T. H., Cho, K. H. and Ryu, S. K., "Pore Size Distribution of Metal(Ag, Cu, Co)-containing Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 591-596(2000).
15. Oya, A., Wakahara, T. and Yoshida, S., "Preparation of Pitch-based Antibacterial Activated Carbon Fiber," *Carbon*, **31**(8), 1243-1247 (1993).
16. Kim, M. C., Eom, S. Y., Ryu, S. K. and Edie, D. D., "Reformation of Naphtha Cracking Bottom Oil for Preparation of Carbon Fiber Precursor Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(6), 745-750(2005).
17. Cho, T. H., Kim, S. Y., Cho, K. H. and Ryu, S. K., "Melt-spinning of Silver-containing Precursor Pitches," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 338-342(2000).
18. Yim, K. S., Eom, S. Y., Ryu, S. K. and Edie, D. D., "Microporosity and Behaviors of Metal(Ag,Cu,Co)-Containing Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 503-508(2003).
19. Lee, Y. S., Basova, Y. V., Edie, D. D., Reid, L. K., Newcombe, S. R. and Ryu, S. K., "Preparation and Characterization of Trilobal Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **41**(13), 2573-2584(2003).
20. Hisashi, T., Shigeyuki, K., Hisashi, T., Makiko, I., Hajime, Y., Takayoshi, K. and Juji, M., "Synthesis of Mesoporous ACF and Their Adsorption," The 23th Conference on Carbon Materials, Chiba, Japan, Dec.(1996).
21. Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A., "Formation of Mesopores in Phenolic Resin-Derived Carbon Fiber by Catalytic Activation using Cobalt," *Carbon*, **33**(8), 1085-1090(1995).
22. Lu, Y., Zhu, Z. P. and Liu, Z. Y., "Effect of Catalyst on the Growth of Carbon Nanotubes Using a Detonation Approach," *New carbon materials (China)*, **19**(1), 1-6(2004).
23. Jung, S. C., Kim, S. C. and Seo, S. G., "Photocatalytic Activity of the TiO<sub>2</sub> Film Grown by Chemical Vapor Deposition," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 385-389(2001).